

## Супрамолекулярные системы. Дизайн и фотоника

Громов С.П.

ЦФ РАН, ул. Новаторов, д.7а, Москва. Факс: (495) 936 1255; тел: (495) 935 0116;  
E-mail: spgromov@mail.ru

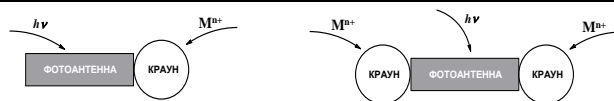
Представлен анализ результатов разработки универсального подхода к молекулярному конструированию светочувствительных и светоизлучающих наноразмерных систем с заданными свойствами на основе неопределенных и макроциклических соединений. В рамках одного класса соединений с использованием ограниченного количества компонентов удастся построить разнообразные супрамолекулярные системы, в которых можно реализовать все основные типы фотопроцессов. Обсуждается использование фотоструктурных превращений для управления реакциями комплексообразования и механического перемещения в молекулярных устройствах и машинах. Рассмотрены перспективы применения новой методологии на примере создания неопределенных ранее типов молекулярных переключателей, оптических молекулярных сенсоров, сред для записи и хранения оптической информации, молекулярных устройств и машин.

### Введение

Супрамолекулярные системы возникают в результате самопроизвольной сборки молекул в супермолекулы или супрамолекулярные ансамбли за счет образования межмолекулярных нековалентных связей. К основным типам межмолекулярных связей относят координационные связи, ион - ионные взаимодействия, ион - дипольные взаимодействия, водородные связи, диполь - дипольные взаимодействия, стэкинг-взаимодействия, гидрофобные взаимодействия. В настоящее время формируется новое научно-техническое направление - молекулярная инженерия, призванная создавать молекулярные устройства и машины различного назначения в результате супрамолекулярной самосборки.

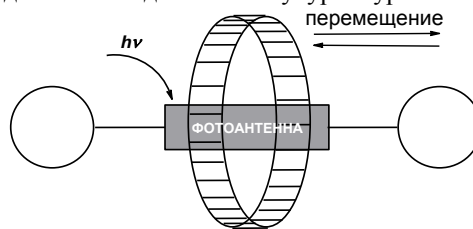
Наиболее удобным способом управления молекулярными устройствами и машинами является свет, который можно легко регулировать как по длине волны, так и по количеству. В качестве фотоантенн неопределенные соединения имеют ряд преимуществ, главное из которых - это способность вступать не только в реакцию фотоизомеризации, но и в такую реакцию как, например, реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием производных циклобутана. В качестве функционального блока в светочувствительных системах перспективны макроциклические соединения (краун-соединения и кавитанды).

Таким образом, фотопереключаемые молекулярные устройства на основе соединений, способных к фотоструктурным (фотохромным) превращениям, и краун-соединений схематично могут быть представлены следующим образом: это гибридные молекулы, которые должны содержать в качестве фотоантенны фрагмент неопределенного соединения, поглощающий квант света, и один или два краун-эфирных фрагмента, способных связывать ионы металла.



фотопереключаемые молекулярные устройства

Прототипами фотоуправляемых молекулярных машин, в которых компоненты способны к механическому перемещению относительно друг друга, могут стать псевдоротацанные комплексы неопределенных соединений и кукурбитурилов.



фотоуправляемая молекулярная машина

Этим условиям удовлетворяют новые типы светочувствительных супрамолекулярных систем на основе неопределенных ранее содержащих и не содержащих краун-эфирный фрагмент стироловых, бисстириловых и бутадиенильных красителей, гетарилфенилэтенов, дигетарилэтенов, стильбенов, содержащих фотопереключаемую двойную углерод-углеродную связь и их комплексов с кукурбитурилами.

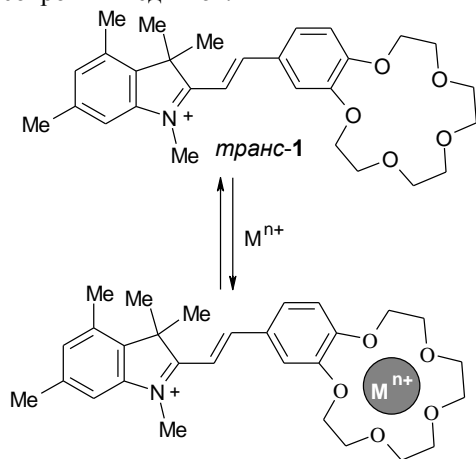
### Результаты и обсуждение

#### 1. Строение неопределенных красителей

Было обнаружено, что неопределенные соединения изучаемого типа обладают двумя характерными особенностями. Их хромофорная система является плоской из-за высокой степени сопряжения между различными ненасыщенными фрагментами. Пространственное строение краун-эфирного фрагмента представляет собой искаженную корону.

## 2. Реакция комплексообразования

При добавлении солей металлов к растворам краунсодержащих неперелых красителей в спектрах поглощения наблюдаются значительные гипсохромные (коротковолновые) сдвиги длинноволнового максимума поглощения. Эти гипсохромные сдвиги зависели от природы добавленного иона металла. Количественной мерой эффективности связывания, как известно, является константа устойчивости. Оказалось, что изменения констант устойчивости комплексов различных ионов металлов симбатны изменениям величин гипсохромных сдвигов.



супрамолекулярный комплекс

Схема 1. Комплексообразование красителя 1

## 3. Флуоресценция, образование эксимера

Краунсодержащие стироловые красители и их комплексы слабо флуоресцируют в растворе. Интенсивность флуоресценции значительно возрастает в полимерной матрице и при понижении температуры. В случае сэндвичевого комплекса с ионом  $Ba^{2+}$  2 наблюдается интенсивная двухкомпонентная флуоресценция. Ее долгоживущая компонента относится к эксимеру, образуемому при взаимодействии двух хромофорных фрагментов комплекса – возбужденного и находящегося в основном состоянии.

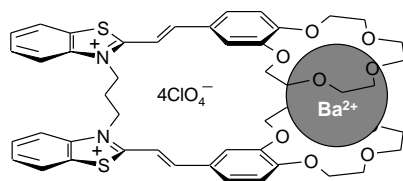


Рис. 1. Сэндвичевый комплекс 2

## 4. Реакция рекоординации

В ряду бутадиенильных красителей (3) мы обнаружили пример быстродействующего фотопереключаемого молекулярного устройства. При облучении светом связь кальций-азот разрывается в результате реакции фотодиссоциации и вновь образуется при переходе из возбужденного в основное состояние.

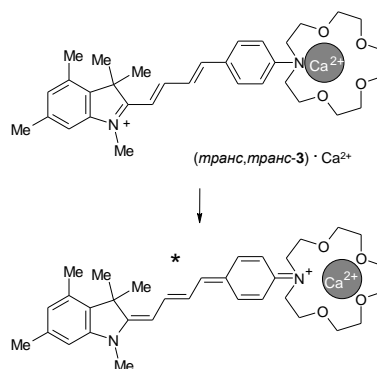


Схема 2. Реакция рекоординации

## 5. Реакция транс-цис-фотоизомеризации

Анион-“накрытые комплексы”. В случае стиролового красителя (4), у атома азота которого находится заместитель с терминальной сульфонатной группой, обладающей лигандными свойствами в цис-форме образуется прочная координационная связь с ионом металла. Поскольку цис-форма 4 способна связывать ион металла в 500 раз более прочно, чем транс-форма, мы с помощью света можем управлять реакцией комплексообразования, которая сама по себе не является фоточувствительной.

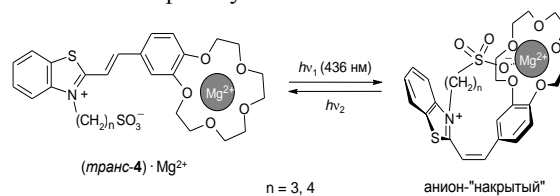


Схема 3. Образование анион-“накрытого” комплекса

Таким образом, нами впервые были получены на основе краунсодержащих стироловых красителей фотопереключаемые молекулярные устройства.

Катион-“накрытые комплексы”. Введение аммонийалкильного заместителя у атома азота стиролового красителя дало возможность получить катион-“накрытые” комплексы в результате внутримолекулярного комплексообразования с участием водородных связей.

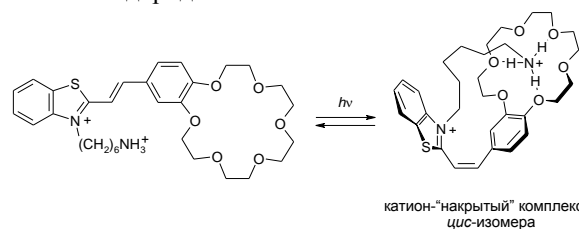


Схема 4. Образование катион-“накрытого” комплекса

Псевдоротахсановые комплексы. Было найдено, что прототипами молекулярных машин являются псевдоротахсановые комплексы кукурбитурилов и неперелых аналогов виологена. Нам удалось осуществить на примере псевдоротахсанового комплекса кукурбитурила и производного дихинолилэтилена 5 фотоуправление механическими перемещениями внутри полости кавитанда.

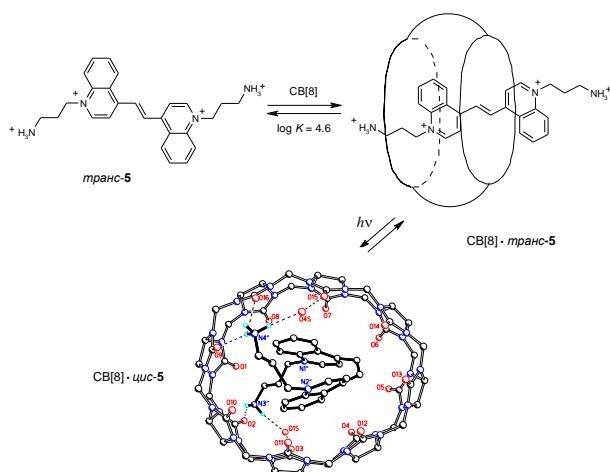


Схема 5. Образование псевдоротаковых комплексов

#### 6. Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения

Димерные и псевдодимерные комплексы. Было установлено, что в растворе комплексы транс-изомеров красителей существуют в виде димерных комплексов. Их облучение приводило к протеканию реакции ФЦП и образованию производного циклобутана. Реакция протекала обратимо и стереоспецифически.

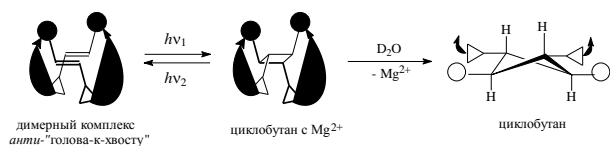


Схема 6. ФЦП в димерных комплексах: ○ - фрагмент бензокраун-соединения; ● - фрагмент бензокраун-соединения с  $M^{2+}$  (Mg, Ca, Hg, Pb); ▽ - остаток бензотиазолия;  $\curvearrowright$  -  $(CH_2)_nSO_3^-$ ; n = 3,4

Константа комплексообразования циклобутана с ионом металла намного превосходила константу комплексообразования транс-изомера красителя. То есть димерный комплекс также представляет собой фотопереключаемое молекулярное устройство.

Введение аммонийалкильного заместителя у атома азота стирилового красителя дало возможность получить димерные комплексы в отсутствии ионов металлов в результате самосборки молекул красителя с участием водородных связей. В случае таких красителей нам также удалось осуществить в растворе стереоспецифическую реакцию ФЦП.

Мы предположили, что для построения супрамолекулярных систем, подходящих для осуществления в них реакции ФЦП, достаточно, чтобы аммонийалкильный заместитель имел только один компонент комплекса.

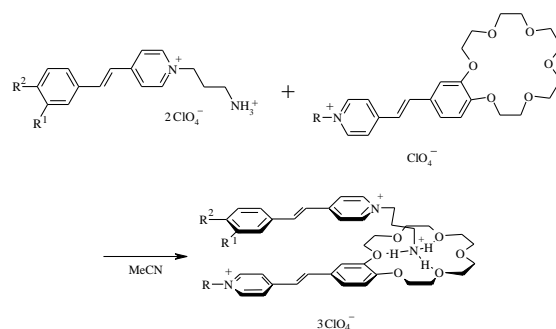


Схема 7. Образование псевдодимерных комплексов

Облучение псевдодимерных комплексов приводило к образованию циклобутанов, причем наблюдалось во всех случаях образование одного из многих возможных изомеров циклобутана, что указывает на решающую роль супрамолекулярной предорганизации для стереоспецифического протекания ФЦП.

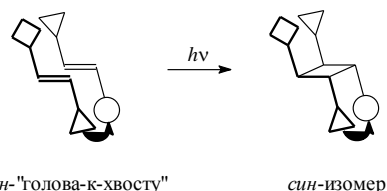


Схема 8. Стереоспецифическая реакция ФЦП:

◇ - арильная группа

Облучение светом димерных комплексов краунсодержащих бутадиенильных красителей также приводит к стереоспецифической реакции ФЦП. Она идет с участием только одной двойной связи бутадиенильного красителя и с квантовыми выходами, существенно более высокими, чем в случае стироловых красителей.

Сэндвичевые, биссэндвичевые и псевдосэндвичевые комплексы. Облучение сэндвичевого комплекса (2) с ионом бария приводит к протеканию реакции ФЦП и образованию двух изомерных циклобутанов, а также к увеличению прочности связывания иона металла.

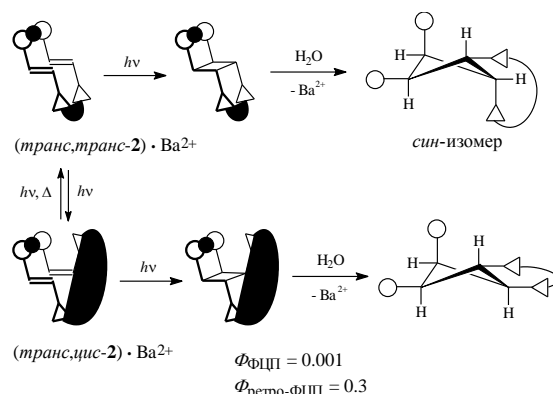


Схема 9. ФЦП в сэндвичевых комплексах

При этом “молекулярный пинцет” превращался в “молекулярный капкан”. При облучении светом с более короткой длиной волны протекала обратная реакция с образованием исходного сэндвичевого комплекса.

Было установлено, что присутствие ковалентного мостика, связывающего два непредельных фрагмента соединения, не является необходимым условием протекания ФЦП. При добавлении ионов большого ионного радиуса к гетарилфенилэтенам также образуются сэндвичевые комплексы, способные вступать в реакцию ФЦП с высокими квантовыми выходами.

Новые возможности самосборки светочувствительных супрамолекулярных систем появляются при исследовании комплексообразования бискраунсодержащего стильбена **6**. С ионами большого ионного радиуса он образует двойные сэндвичевые комплексы, облучение которых привело к образованию двух изомерных циклобутанов со значительным преобладанием в продуктах реакции син-изомера.

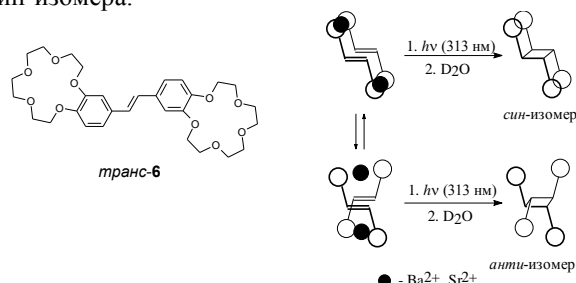


Схема 10. ФЦП в биссэндвичевых комплексах

При исследовании бискраунсодержащих стирлиловых красителей возникают перспективные возможности для самосборки светочувствительных супрамолекулярных систем с участием водородных связей. Облучение псевдосэндвичевого комплекса **7** дает единственное производное циклобутана, которое имеет строение син-изомера.

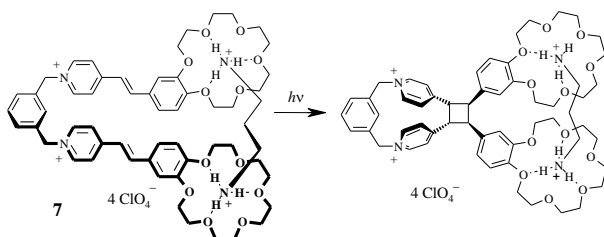


Схема 11. ФЦП в псевдосэндвичевых комплексах

Тримолекулярные псевдоротахсановые комплексы. Оказалось, что в полости кукурбитурила могут разместиться две молекулы стирлилового красителя (**8**), что позволяет осуществить между ними реакцию ФЦП.

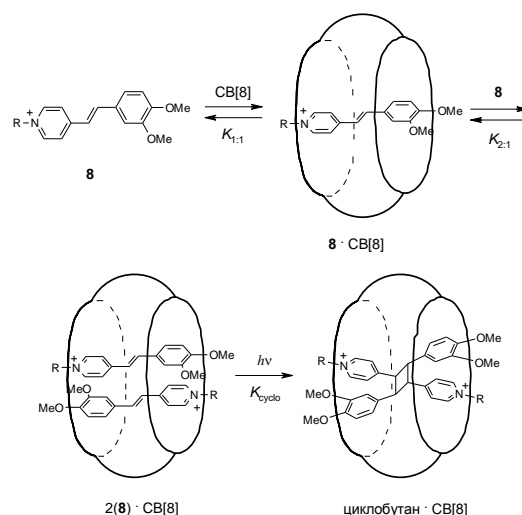


Схема 12. ФЦП в псевдоротахсановых комплексах

Это позволило создать на основе кукурбитурила фотоуправляемый молекулярный ассемблер. Так, присутствие всего 5 мольных процента кукурбитурила позволяет осуществить при облучении полное стереоспецифическое превращение исходных стирлиловых красителей в производные циклобутана.

7. Перенос заряда и фотоиндуцированный перенос электрона

Бимолекулярные и тримолекулярные комплексы с переносом заряда. Мы предположили, что образование водородных связей может быть использовано для значительного увеличения устойчивости комплексов с переносом заряда (КПЗ) и для предорганизации его компонентов для более эффективного взаимодействия. В качестве акцепторных компонентов были выбраны аналоги виологена, содержащие аммонийные группы. В качестве донорного компонента был выбран бискраунсодержащий стильбен (**9**), способный к дитопному комплексообразованию. При смешивании их бесцветных растворов возникает глубокая окраска, указывающая на образование КПЗ.

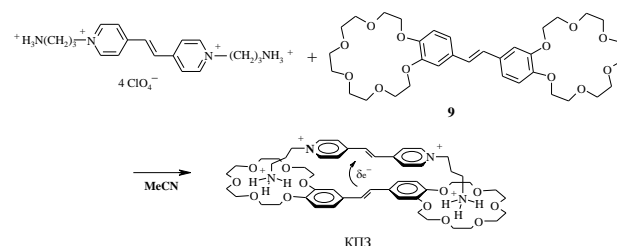
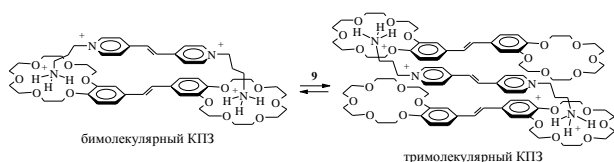


Схема 13. Образование бимолекулярных КПЗ

Эффект стабилизации с помощью водородных связей столь велик, что позволяет получать достаточно экзотические тримолекулярные КПЗ.



**Схема 14.** Образование тримолекулярных КПЗ

Облучение КПЗ приводит к фотоиндуцированному обратимому переносу электрона с донорного компонента к акцепторному.

#### 8. Заключение

Таким образом полученные результаты позволяют говорить о создании на основе неопределенных и макроциклических соединений молекулярного конструктора светочувствительных и светоизлучающих супрамолекулярных систем<sup>1-4</sup>, обладающего уникальным комплексом необходимых характеристик: 1) доступностью с точки зрения органического синтеза, 2) склонностью к самопроизвольной организации в разнообразные супрамолекулярные архитектуры, 3) свойством в зависимости от структуры претерпевать различные типы фотохимических превращений, 4)

способностью к молекулярному фотопереключению с высокой эффективностью. Все это позволяет собирать в растворе, на границе раздела фаз и твердой фазе светочувствительные супрамолекулярные системы, молекулярные устройства и машины с заданными свойствами.

Следует также обратить внимание на прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения органических материалов для нанопотоники.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РАН, Минобрнауки РФ, РФФИ, Московского правительства, фондов INTAS, CRDF, DFG, ISF, Royal Society.*

#### Библиографический список

1. Громов С.П. // *Известия АН, Серия химическая*. **2008**, С. 1299.
2. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. // *Успехи химии*. **2008**. Т. 77. С. 39.
3. Громов С.П., Ведерников А.И., Ушаков Е.Н., Алфимов М.В. // *Известия АН, Серия химическая*. **2008**. С. 779.
4. Громов С.П. // *Обзорный журнал по химии*. **2011**. Т. 1. С. 3.